

09/147861

PCT/JP97/01025

26.03.97

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1996年 9月17日

REC'D 02 JUN 1997

出願番号
Application Number:

平成 8年特許願第266680号

WIPO

PCT

出願人
Applicant(s):

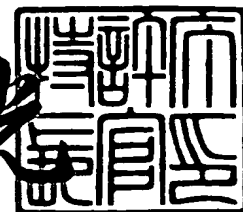
ポーク化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1997年 5月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平09-3037223

【書類名】 特許願

【整理番号】 P1996-103

【提出日】 平成 8年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09C 1/36
A61K 7/02

【発明の名称】 被覆粉体

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区高島台 2 7 番地 1 ポーラ化成
工業株式会社 横浜研究所内

【氏名】 西方 和博

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区高島台 2 7 番地 1 ポーラ化成
工業株式会社 横浜研究所内

【氏名】 西村 博睦

【特許出願人】

【識別番号】 000113470

【住所又は居所】 静岡県静岡市弥生町 6 番 4 8 号

【氏名又は名称】 ポーラ化成工業株式会社

【代表者】 鈴木 郷史

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 被覆粉体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 屈折率1.3～1.6の粉体を核とし、この上に(B) 屈折率2.0～2.4の物質の被覆層を有し、更にこの上に(C) 屈折率1.3～1.6の物質の被覆層を有する被覆粉体。

【請求項2】 (B)の屈折率2.0～2.4の物質の被覆層の量が被覆粉体全量の1～50重量%であり、(C)の屈折率1.3～1.6の物質の被覆層の量が被覆粉体全量の1～30重量%である請求項1に記載の被覆粉体。

【請求項3】 屈折率1.3～1.6の物質がシリカであり、屈折率2.0～2.4の物質がチタニア及び／またはジルコニアである請求項1または2に記載の被覆粉体。

【請求項4】 核となる粉体が球状である事を特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の被覆粉体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被覆粉体に関し、詳しくは化粧料や塗料等に使用した際に、これらの明度を損なわず、自然な発色を実現する粉体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、化粧料や塗料用の顔料として、シリカや二酸化チタン、またシリカ表面にチタン等の金属酸化物を被覆したもの等が知られている。しかし、二酸化チタンは遮蔽性は高いものの、多量に用いると不自然な白さになったり、明度が下がってしまったり自然な発色を得にくいという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような状況に鑑みてなされたものであって、その目的は明度を損ねず自然な発色を実現する粉体を提供する事を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

こうした現状に鑑み、鋭意研究を行った結果、本発明者らは、屈折率1.3～1.6の粉体を核とし、これに屈折率2.0～2.4の物質を被覆し、更にその上に屈折率1.3～1.6の物質を被覆してやると、各被覆層の厚さを調節してやることにより、各波長の光の直進透過性を自由に調整できること、また、全透過量は被覆厚の影響をあまり受けず100%近くを維持できるので、化粧料、塗料等の顔料として使用した際に、遮蔽性が強くないため明度を損ねず、自然な発色を実現できることを見いだした。

【0005】

即ち本発明は、用途に応じて光の直進透過率が調節可能であり、光の全透過量が高く明度を損ねることがない被覆粉体に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】

本発明に適用される被覆粉体は、屈折率1.3～1.6の粉体に、ゾルゲル法や噴霧乾燥法等の公知の方法により、屈折率2.0～2.4の物質と屈折率1.3～1.6の物質とを被覆してやることに製造することができる。

【0008】

核となる粉体の形状は板状であっても、球状であっても不定形であっても良いが、光をまんべんなく拡散透過させるためには球状であることが好ましい。このような核となる屈折率1.3～1.6の物質としては例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等が挙げられ、透過率の点からシリカが好ましい。

この核となる粉体に最初に被覆される屈折率2.0～2.4の物質としてはチタニア、ジルコニア等が挙げられる。この第一層の被覆量は用途により調節できるものであるが、通常は被覆粉体の全量に対して1～50重量%、好ましくは5～30重量%程度の被覆量とするのが好ましい。被覆量が1重量%未満だと遮蔽効果が十分でなくなり、50重量%を越えると明度が低下するので好ましくない

この上に更に被覆される屈折率1.3~1.6の物質としてはシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等が挙げられ、透過率の点からシリカが好ましい。この第二層の被覆量は、使用目的に応じて適宜調整可能であるが、通常は被覆粉体の全量に対して1~30重量%、好ましくは2~10重量%程度の被覆量とするのが好ましい。1重量%より被覆量が少ないと、光の全透過量が減少し、明度が上がらず、30重量%を越えて被覆しても明度を上げる効果にもはや向上は見られず不経済である。

【0009】

このような被覆粉体を得るには、例えば、アルコキシシランをアンモニア添加による加水分解を行って球状シリカ粒子を製造し、次いでこれをチタンアルコキシド溶液に投入して、加水分解を行い、表面にチタンの被覆層を生成せしめて焼成して、第一層の被覆層を形成する。更にこの被覆粉体をアルコキシシラン溶液中に投入し、アルコキシシランを加水分解して第二層を被覆する方法により、製造できる。また第二層を被覆するにはアルコキシシラン溶液で被覆した粉体を噴霧加熱乾燥する方法によって行う事もできる。また出発原料の粉体として市販のシリカ粉体を用いることもでき、例えば特開昭61-270201号公報に記載された方法で製造された真球状シリカ粉体等が挙げられる。

【0010】

以下実施例をもって本発明の被覆粉体を説明する。

【0011】

【実施例1】

テトラエトキシシランの10重量%エタノール溶液に2重量%アンモニア水溶液を徐々に滴下し、3時間攪拌して球状シリカ粒子を製造した。この粒子を濾過し水洗してから300℃で4時間加熱乾燥し、室温に戻した後チタンイソプロポキシド3重量%イソプロパノール溶液に投入し、窒素雰囲気下で攪拌しつつ、5%含水イソプロパノールを10ml徐々に滴下し、表面にチタン加水分解物を付着させ、濾過後水洗し、300℃で4時間加熱乾燥した。この粉体を更にテトラエトキシシランの10重量%エタノール溶液に投入し、1N塩酸溶液を徐々に滴

下して一昼夜攪拌し表面にシリカ被覆層を形成させた。最終的に得られた粉体を800℃で4時間焼成し、被覆粉体(I)を得た。各被覆段階でX線回折によりシリカとチタンの比率を求めたところ、被覆粉体(I)のシリカ:チタン:シリカの比率は70:20:10であった。

【0012】

【実施例2】

真球状シリカ樹脂粉体(東芝シリコーン製、トスパール120)を電気炉にいれ、毎分20℃の速度で室温から1000℃まで昇温し、この温度で6時間保持した後、電源を切り室温まで自然放冷して真球状シリカを得た。このシリカ粉末をジルコニウムテトラ-n-プロポキシドの5重量%イソプロパノール溶液に投入し、5重量%含水イソプロパノールをアルゴン雰囲気下で徐々に滴下しながら加水分解を行い、得られた粉体を800℃で焼成してジルコニア被覆粉体を得た。このジルコニア被覆粉体をテトラエトキシシラン10重量%エタノール溶液に投入し、1N塩酸溶液を徐々に滴下して一昼夜攪拌し表面にシリカ被覆層を形成させた。最終的に得られた粉体を800℃で4時間焼成し、被覆粉体(II)を得た。製造の各段階で実施例1と同様にX線回折により、シリカとチタンの比率を求めたところ、被覆粉体(II)のシリカ:チタン:シリカの比率は80:10:10であった。

【0013】

【実施例3】

テトラエトキシシランの10重量%エタノール溶液に2重量%アンモニア水溶液を徐々に滴下し、3時間攪拌して球状シリカ粒子を製造した。この粒子を濾過し水洗してから300℃で4時間加熱乾燥し、室温に戻した後チタンイソプロポキシド3重量%イソプロパノール溶液に投入し、窒素雰囲気下で攪拌しつつ、5%含水イソプロパノールを10ml徐々に滴下し、表面にチタン加水分解物を付着させ、濾過後水洗し、300℃で4時間加熱乾燥した。この粉体を更にテトラエトキシシランの10重量%エタノール溶液に投入し、1N塩酸溶液を徐々に滴下して一昼夜攪拌し表面にシリカ被覆層を形成させた。最終的に得られた粉体を800℃で4時間焼成し、被覆粉体(III)を得た。この粉体のシリカ:チタ

ン：シリカの比率は85：5：10であった。

【0014】

【実施例4】

テトラエトキシシランの10重量%エタノール溶液に2重量%アンモニア水溶液を徐々に滴下し、3時間攪拌して球状シリカ粒子を製造した。この粒子を濾過し水洗してから300℃で4時間加熱乾燥し、室温に戻した後チタンイソプロポキシド3重量%イソプロパノール溶液に投入し、窒素雰囲気下で攪拌しつつ、5%含水イソプロパノールを10ml徐々に滴下し、表面にチタン加水分解物を付着させ、濾過後水洗し、300℃で4時間加熱乾燥した。この粉体を更にテトラエトキシシランの10重量%エタノール溶液に投入し、1N塩酸溶液を徐々に滴下して一昼夜攪拌し表面にシリカ被覆層を形成させた。最終的に得られた粉体を800℃で4時間焼成し、被覆粉体（IV）を得た。この粉体のシリカ：チタン：シリカの比率は87.5：2.5：10であった。

【0015】

実施例で得られた被覆粉体並びに比較例として従来公知の粉体の400、500、600、700nmにおける光透過データを表1に示す。直線透過率は粉体を通過した光をすぐ後ろで受光し、透過光線量を測定したもので、全透過率は、積分球を用いて各方面に散乱しながら透過した光線量を測定したものである。

【0016】

【表 1】

	直線透過率 (nm)				全透過率 (nm)			
	400	500	600	700	400	500	600	700
比較例 1 単分散球状シリカ(0.55 μ)	73	78	82	86	100	100	99	99
比較例 2 単分散球状シリカ(1.4 μ)	58	66	69	72	100	100	100	100
比較例 3 無水珪酸* 1	8	9	10	12	93	93	93	93
比較例 4 チタン被覆シリカ * 2	6	8	11	15	77	82	83	85
比較例 5 チタン被覆シリカ * 3	76	81	84	88	99	98	97	97
比較例 6 二酸化チタン * 4	3	12	24	36	57	69	77	81
比較例 7 チタン被覆セリサイト * 5	18	26	32	39	81	84	84	85
比較例 8 酸化鉄シリカ被覆マイカ* 6	21	30	40	47	58	74	88	89
比較例 9 酸化鉄シリカ被覆マイカ* 7	22	30	40	47	55	72	87	87
実施例 1 で得られた被覆粉体	15	21	28	36	93	95	94	95
実施例 2 で得られた被覆粉体	20	27	34	42	98	99	98	98
実施例 3 で得られた被覆粉体	40	50	58	66	99	99	99	99
実施例 4 で得られた被覆粉体	53	62	69	73	99	99	99	99

【0017】

- * 1 : シリカマイクロビード1500 (触媒化成工業)
- * 2 : チタン20%を被覆したシリカ
- * 3 : チタン5%を被覆したシリカ
- * 4 : アナターズ型二酸化チタン (タイペークA-100、石原産業)
- * 5 : チタン30%を被覆したセリサイト
- * 6 : 鉄2%シリカ10%を混合被覆したマイカ
- * 7 : 鉄2%シリカ50%を混合被覆したマイカ

【0018】

表の結果に明らかなように、実施例の粉体はいずれも直線の透過率は被覆粉体のシリカ：チタン：シリカの比率により、各波長で調整可能であるのに対し、全体の光透過量は100%近い数値を示すものであった。これは他の単一成分の粉末や二層被覆の粉体には見られない特徴である。

【0019】

次にこれらの粉体を使用して、表2に示す組成のファンデーションを作成した。各ファンデーションの直線透過率及び全透過率を測定した結果を表3に示す。

【0020】

【表 2】

	比較例									実施例			
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	5	6	7	8
比較例 1 の粉体	40												
比較例 2 の粉体		40											
比較例 3 の粉体			40										
比較例 4 の粉体				40									
比較例 5 の粉体					40								
比較例 6 の粉体						40							
比較例 7 の粉体							40						
比較例 8 の粉体								40					
比較例 9 の粉体									40				
実施例 1 の粉体										40			
実施例 2 の粉体											40		
実施例 3 の粉体												40	
実施例 4 の粉体													40
黄色酸化鉄	3												
赤色酸化鉄	1												
メチルパラベン	0.2												
タルク	20.8												
セリサイト	20												
酸化チタン	5												
ジメチルポリシロキサン	10												

【00219】

【表3】

	直線透過率 (nm)				全透過率 (nm)			
	400	500	600	700	400	500	600	700
比較例10	60	65	70	70	90	92	92	94
比較例11	55	62	67	67	90	92	92	94
比較例12	10	16	16	24	87	90	91	90
比較例13	8	10	20	26	60	62	65	68
比較例14	59	70	72	75	86	89	90	91
比較例15	2	10	22	25	50	53	57	66
比較例16	10	16	17	25	50	53	55	63
比較例17	10	15	18	26	51	53	55	62
比較例18	9	16	15	23	45	55	68	68
実施例5	10	15	19	28	82	85	87	89
実施例6	15	20	22	29	86	89	90	90
実施例7	30	38	41	44	86	90	92	90
実施例8	47	52	63	60	87	91	93	91

【0022】

表3の結果から、本発明の被覆粉体はファンデーションに適用した際にも、その特性を維持し、全体の明度を落とさない事が明らかとなった。

【0023】

【発明の効果】

本発明の被覆粉体は、直線方向の光透過量は、成分の組成比により調整できるが、全透過量はどの波長領域においてもほぼ100%を維持し、この特徴は化粧品や塗料に適用した際にも維持される。そのため、化粧料や塗料等の塗布後の明度を損ねる事がなく、きわめて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 用途に応じて光の直進透過率が調節可能であり、全光透過量が高く明度を損ねることがない被覆粉体を提供する。

【構成】 屈折率1.3～1.6の粉体を核とし、これに屈折率2.0～2.4の物質を被覆し、更にその上に屈折率1.3～1.6の物質を被覆する。

【選択図】 なし

特平 8-266680

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000113470

【住所又は居所】

静岡県静岡市弥生町6番48号

【氏名又は名称】

ポーク化成工業株式会社

特平 8-266680

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113470]

1. 変更年月日	1991年11月20日
[変更理由]	住所変更
住 所	静岡県静岡市弥生町6番48号
氏 名	ポーク化成工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)